



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

C25C 3/26 (2020.02); C22B 34/12 (2020.02); C25C 5/04 (2020.02); B82Y 30/00 (2020.02)

(21)(22) Заявка: 2019104952, 21.02.2019

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
21.02.2019

Дата регистрации:
09.09.2020

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 21.02.2019

(43) Дата публикации заявки: 21.08.2020 Бюл. № 24

(45) Опубликовано: 09.09.2020 Бюл. № 25

Адрес для переписки:

620002, Свердловская обл., г. Екатеринбург, ул.
Мира, 19, Центр интеллектуальной
собственности, Маркс Т.В.

(72) Автор(ы):

Лебедев Владимир Александрович (RU),
Поляков Виктор Вячеславович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего
образования "Уральский федеральный
университет имени первого Президента
России Б.Н. Ельцина" (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: RU 2486290 C1, 27.06.2013. SU
1433081 A1, 15.03.1990. RU 2087570 C1,
20.08.1997. SU 1206345 A1, 23.01.1986. US 4113582
A1, 12.09.1978.

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ МИКРОСТРУКТУРНЫХ ПОРОШКОВ ТИТАНА

(57) Реферат:

Изобретение относится к электролитическому получению микроструктурного порошка титана. Электролиз ведут при 600-700°C в расплавленном электролите на основе галогенидов щелочных и/или щелочноземельных металлов без соединений титана. Способ включает растворение на аноде титана или отходов его производства с образованием растворов соединений титана в солевом расплаве с одновременным растворением в нём щелочного металла, выделяющегося на катоде, с получением порошков титана восстановлением его соединений растворённым щелочным металлом в объёме солевого расплава в электролизёре под инертной атмосферой.

Катодную плотность тока ступенчато повышают от 0,5 А/см² до 1,5 А/см², анодную устанавливают в 4-8 раз меньше катодной плотности. При снижении величины рабочего напряжения на 4-5% от начального значения для каждой ступени ток электролиза отключают на 1-2 с с измерением обратной ЭДС и поддерживают обратную ЭДС в пределах от 1,5-1,4 В до 0,4-0,3 В. При каждом последующем включении катодную плотность тока повышают в 1,3-1,5 раза путем увеличения тока или уменьшения поверхности катода. Обеспечивается получение микроструктурных (от 10 до 100 мкм) порошков титана для 3D-технологий. 1 табл., 4 пр.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

C25C 3/26 (2020.02); C22B 34/12 (2020.02); C25C 5/04 (2020.02); B82Y 30/00 (2020.02)(21)(22) Application: **2019104952, 21.02.2019**(24) Effective date for property rights:
21.02.2019Registration date:
09.09.2020

Priority:

(22) Date of filing: **21.02.2019**(43) Application published: **21.08.2020 Bull. № 24**(45) Date of publication: **09.09.2020 Bull. № 25**

Mail address:

**620002, Sverdlovskaya obl., g. Ekaterinburg, ul.
Mira, 19, Tsentr intellektualnoj sobstvennosti,
Marks T.V.**

(72) Inventor(s):

**Lebedev Vladimir Aleksandrovich (RU),
Polyakov Viktor Vyacheslavovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federal State Autonomous Educational
Institution of Higher Education Ural Federal
University named after the first President of
Russia B.N.Yeltsin (RU)**(54) **METHOD OF PRODUCING MICROSTRUCTURED POWDERS OF TITANIUM**

(57) Abstract:

FIELD: physics; chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to electrolytic production of microstructured titanium powder. Electrolysis is carried out at 600–700 °C in molten electrolyte based on halides of alkali and/or alkali-earth metals without titanium compounds. Method involves dissolution of titanium or its wastes at anode with formation of solutions of titanium compounds in salt melt with simultaneous dissolution of alkali metal released in cathode, to produce titanium powders by reduction of its compounds with dissolved alkali metal in volume of molten salt in electrolytic cell under inert atmosphere. Cathodic current density is stepwise

increased from 0.5 A/cm² to 1.5 A/cm², anode is installed 4–8 times less than cathode density. At reduction of working voltage value by 4–5 % of initial value for each stage electrolysis current is disconnected for 1–2 s with measurement of reverse electromotive force and back EMF maintained within 1.5–1.4 V to 0.4–0.3 V. For each subsequent connection, cathodic current density is increased by 1.3–1.5 times by increasing current or decreasing cathode surface.

EFFECT: obtaining microstructural (from 10 to 100 mcm) titanium powders for 3D-technologies.

1 cl, 1 tbl, 4 ex

Изобретение относится к металлургии цветных металлов, а именно к производству тонкодисперсных (от 10 до 100 мкм) порошков титана и его сплавов, пригодных, после классификации и сфероидизации, для использования в 3D технологиях.

При производстве изделий из титана и его сплавов по существующей технологии 75-80% металла переходит в отходы [1, с. 252]. Известным способом их переработки является электрорафинирование в расплавах солей [2, с. 550-581]. В качестве электролита используют преимущественно NaCl, либо его смеси с хлоридами щелочных и/или щелочноземельных металлов. Оптимальная концентрация ионов титана в электролите 3-6 мас. %, катодная плотность 1-2 А/см², анодная плотность в 4-8 раз меньше (от 0,125 А/см² до 0,5 А/см²) [2, с. 568]. Такой режим электролиза обеспечивает высокие интенсивность и избирательность электрорафинирования. Катодный осадок периодически извлекается из ванны и состоит из крупных (до 15-20 мм.) игольчатых кристаллов титана с (20-30) мас. % электролита. Выход по току составляет 70-90%, расход электроэнергии 10-11 квт·ч/кг. При анодном растворении достигается эффективная очистка титана от кислорода, азота, водорода и электроположительных примесей (Fe, Ni, W, Mo и т.д), которые накапливаются в анодном остатке. Разработаны конструкции рафинировочных электролизеров [2, с. 579-581].

Проблемой, решаемой в настоящей работе, является получение микроструктурных порошков титана, пригодных для 3D технологий.

Проблема заключается в создании технологического электролитического способа, позволяющего получать тонкодисперсные от 10 мкм до 100 мкм порошки титана, которые после классификации и сфероидизации [3-5] могут быть использованы в 3D технологиях.

Известен способ электролитического получения микроструктурных порошков титана крупностью более 300 мкм [6]. В способе используются легкоплавкие смеси хлоридов щелочных и/или щелочноземельных металлов, например: 40 мас. % LiCl, 60 мас. % KCl ($t_{пл}$ 475°C), 50 мол. % NaCl, 50 мол. % SrCl₂ ($t_{пл}$ 565°C). Электролиз ведут при плотности тока выше предельного тока разряда ионов титана, обеспечивая преимущественное объемное восстановление соединений титана растворенным в солевой смеси щелочным металлом. Осажденный на катоде титан сдувают с поверхности катода аргоном, который обеспечивает также циркуляцию электролита с порошком титана через электрохимическую и сборную ячейки для осаждения в ней частиц титана крупностью более 300 мкм, которые периодически извлекаются из электролизера.

Способ не решает поставленную проблему, не обеспечивая получение порошков титана с крупностью 10-100 мкм. Вызывает сомнение и эффективность «сдувки» аргоном осажденных на поверхности катода кристаллов титана. Без решения этой проблемы развивается поверхность катода, приводящая к замыканию его с анодом и прекращению электролиза.

Для решения поставленной проблемы наиболее близким к настоящему изобретению является способ получения нано- и микроструктурных порошков кремния (аналога титана) электролитическим рафинированием материала, содержащего кремний, в солевой смеси, содержащей в мас. %: (0-70) CsCl, (10-60) KCl, (10-40) NaCl в электролизере, под инертной атмосферой, в интервале температур от 600 до 700°C, с выделением на катоде щелочных металлов, растворяющихся в солевой смеси, ионизацией на аноде кремния и восстановлением его ионов растворенным щелочным металлом в объеме электролита [7].

В рассматриваемом способе щелочной металл растворяется в расплаве солей и

взаимодействует с соединениями кремния, находящимися в объеме электролита, восстанавливая их до элементарного кремния. Электролитическое восстановление кремния происходит не за счет разряда его ионов на поверхности катода, а за счет их восстановления растворенным щелочным металлом в объеме электролита. Для предотвращения выделения кремния на поверхности катода в начальный момент электролиза исходную концентрацию кремнийсодержащих ионов в расплаве не создают.

Использование хлоридного электролита значительно облегчает отмывку электролитического порошка кремния от остатков электролита, снижая потери электролитического кремния на стадии отмывки, особенно его мелкодисперсной фракции. Кроме того, в используемом способе, хлориды щелочных металлов негигроскопичны, и их сушка перед электролизом требует меньших энерго и трудозатрат.

Прототип ориентирован на получение нано- и микроструктурных порошков кремния от 50 нм до 1000 нм и реализуется при низких катодных от 0,35 мА/см² до 8 мА/см² и анодных от 3 мА/см² до 80 мА/см² плотностях тока.

Для организации интенсивного процесса получения порошков титана с размерами от 10 до 100 мкм для 3D технологий предлагается работать при близких к принятым в промышленной практике электрорафинирования титана катодной плотности тока от 1,0 до 2,0 А/см², анодной плотности тока в (4-8) раз меньше катодной, контролируя величину рабочего напряжения. При его снижении на 4-5% от первоначального значения при данной плотности тока отключают на 1-2 секунды ток электролиза для измерения величины обратной ЭДС, поддерживая ее в пределах от (1,5-1,4) В до (0,4-0,3) В. При каждом последующем включении необходимо увеличивать катодную плотность тока в 1,3-1,5 раза либо увеличивая ток, либо уменьшая поверхность катода. Прекращают электролиз при величине обратной ЭДС (0,4-0,3) В.

Снижение величины рабочего напряжения во времени обусловлено уменьшением концентрации растворенного щелочного металла в прикатодном слое солевого расплава, связанное с испарением щелочного металла, расходом тока на побочные процессы (восстановление продуктов гидролиза, электроположительных примесей, перезаряд ионов), задерживанием растворенного щелочного металла в солевом расплаве, находящемся вне зоны протекания электродных процессов. С увеличением катодной плотности тока прикатодная концентрация щелочного металла возрастает, позволяя продлить процесс объемного восстановления титана.

Новый технический результат, достигаемый в заявленном способе, заключается в получении электролитического порошка титана с преимущественным размером 10-100 мкм, пригодного после классификации и сфероидизации для использования в 3D технологиях.

Для реализации заявленного способа осуществляют электролитическое растворение по меньшей мере одного выполненного из титана анода, процесс ведут в расплаве смеси хлоридов щелочных и/или щелочноземельных металлов, в электролизере под инертной атмосферой, в интервале температур от 600 до 700°C, при ступенчатом повышении катодной плотности тока от 0,5 А/см² до 1,5 А/см², анодной - в 4-8 раз меньше, с выделением на катоде щелочных металлов и восстановлением соединений титана в объеме электролита. Выделение щелочных металлов или их смесей происходит на катоде из нержавеющей стали, железа или никеля, либо из другого металла слабо взаимодействующего с щелочным металлом в рабочем диапазоне температур. Анод может быть выполнен в виде бруска или пластины титана, либо может быть в виде

лома, помещенного в корзину из чистого углеродного материала или никеля. Для растворения анодного материала и выделения щелочного металла на катоде через ванну пропускают постоянный ток. Изначально концентрацию растворенного в расплаве титана не задают. Образующийся на поверхности катода щелочной металл растворяется в электролите, вступая во взаимодействие с титансодержащими ионами не на поверхности катода, а в объеме электролита. Титансодержащие ионы образуются на аноде при прохождении постоянного тока. Элементарный титан в виде мелкодисперсного порошка диспергируется в объеме расплава солей. После окончания процесса остаток анода извлекают из ванны. Электролизер охлаждают, извлекают тигель с застывшим электролитом и диспергированным в нем порошком титана, который отмывают от электролита слабым раствором соляной кислоты (5%) и дистиллированной водой. Раствор солей отправляют на очистку, регенерацию с последующей отправкой полученных солей в голову процесса. Во время отмывки порошков титана от электролита проводят седиментационную, фракционную классификацию порошков титана. Получают титан в виде порошка, 90% которого приходится на фракции от 10 до 100 мкм.

Пример 1. Электролиз проводили в стальном тигле под атмосферой очищенного аргона при 700°C в расплаве, используемым в промышленности при электролитическом получении натрия и состоящим из 40 мас. % хлорида натрия, 36 мас. % хлорида кальция и 24 мас. % хлорида бария. В качестве анода использовали титановую пластину с рабочей поверхностью 10 см^2 , в качестве катода - стальной прутки диаметром 3 мм с рабочей поверхностью $2,5\text{ см}^2$. Начальная катодная плотность тока составляла $0,5\text{ А/см}^2$, анодная - $0,125\text{ А/см}^2$. При снижении рабочего напряжения на 4-5% от исходного значения, отключали на 1-2 секунды ток электролиза, измеряли величину обратной ЭДС. При последующем включении катодную плотность тока повышали последовательно до 0,75; 1,0; 1,5; 2,0 А/см^2 , увеличивая ток электролиза. Таким образом, проходили интервал плотностей тока на катоде от $0,5\text{ А/см}^2$ до 2 А/см^2 , на аноде от $0,125\text{ А/см}^2$ до $0,50\text{ А/см}^2$. Результаты измерения величин начального и конечного рабочего напряжения, их разности, обратной ЭДС, продолжительности электролиза и прошедшего количества электричества приведены в таблице.

№ ступени	$I_k, \text{ А/см}^2$	$U_{\text{нач}}, \text{ В}$	$U_{\text{кон}}, \text{ В}$	$\Delta U, \text{ В}$	$\Delta U, \%$	$E_{\text{обр}}, \text{ В}$	$\tau, \text{ мин}$	$Q, \text{ А}\cdot\text{ч}$
1	0,50	4,654	4,465	0,189	4,1	1,453	21	0,45
2	0,75	4,696	4,465	0,231	5,0	1,27	25	0,78
3	1,0	4,602	4,412	0,19	4,1	1,05	20	0,83
4	1,50	4,43	4,30	0,18	4,0	0,80	17	1,06
5	2,0	4,40	4,22	0,18	4,1	0,30	2	0,17
Итого:								3,29

Видно, что ступенчатое повышение катодной плотности тока позволяет существенно продлить процесс объемного восстановления титана. Наиболее стабильный процесс электролиза проходил при катодной плотности тока (0,5-1,5) А/см^2 .

Прекратили процесс при 2 А/см^2 , когда величина рабочего напряжения снизилась на 4% за 2 мин, а величина обратной ЭДС составила 0,3 В. Электролит с титановым

порошком механически отделяли от тигля и растворяли в разбавленной (5%) соляной кислоте и дистиллированной воде. Согласно проведенному гранулометрическому анализу более 90% титана имела крупность от 10 до 100 мкм. Вес полученного порошка практически совпадал с убылью веса анода. Величина обратной ЭДС изменялась от 1,5 В при первом отключении до 0,3 В при последнем. Количество пропущенного электричества составило 3,29А·ч.

Пример 2

В условиях Примера 1 устанавливали ток, отвечающий катодной плотности тока 0,5А/см², анодной плотности тока 0,125А/см². При снижении исходного рабочего напряжения на 4-5% величину катодной плотности тока последовательно повышали до 0,75; 1,0; 1,5; 2,0 А/см² за счет уменьшения глубины погружения катода. Величина анодной плотности тока при этом оставалась постоянной. Фракционный состав порошка не изменился. Обратная ЭДС изменялась от 1,4 до 0,4 В. Количество пропущенного электричества составило 2,5А·ч.

Пример 3

В условиях примера 2, вели электролиз постоянным током 1,25 А. После 60 минут электролиза величина рабочего напряжения снизилась с 4,71 до 4,21 В, а обратная ЭДС составила 0,35 В. Фракционный состав порошка практически не изменился. Количество пропущенного электричества составило 1,25А·ч.

Пример 4

Изначально задали концентрацию TiCl₂ в солевом расплаве 1 мас. %. Включили ток электролиза 1А, который в два раза превышал предельный ток разряда ионов титана. Через 10 минут электролиза величина рабочего напряжения резко снизилась с 4,71 В до 4,10 В. При отключении тока электролиза величина обратной ЭДС была близка к нулю. Это свидетельствует о том что при наличии ионов титана в исходном электролите разряд его ионов происходит не только в объеме электролита но и на катоде, развивая его поверхность, при этом объемное восстановление ионов титана прекращается.

Таким образом, приведенные примеры подтверждают, что совокупность заявленных признаков способа позволяют получать микроструктурные порошки титана требуемого для 3D технологий фракционного состава. Ступенчатое повышение катодной плотности тока позволяет в 1,5-2,5 раза увеличить производительность процесса.

(57) Формула изобретения

Способ электролитического получения микроструктурных порошков титана при 600-700°C в расплавленном электролите на основе галогенидов щелочных и/или щелочноземельных металлов без соединений титана, включающий растворение на аноде титана или отходов его производства с образованием растворов соединений титана в солевом расплаве с одновременным растворением в нём щелочного металла, выделяющегося на катоде, с получением порошков титана восстановлением его соединений растворённым щелочным металлом в объёме солевого расплава в электролизёре под инертной атмосферой, отличающийся тем, что катодную плотность тока ступенчато повышают от 0,5 А/см² до 1,5 А/см², а анодную устанавливают в 4-8 раз меньше катодной плотности тока, при снижении величины рабочего напряжения на 4-5% от начального значения для каждой ступени ток электролиза отключают на 1-2 с с измерением обратной ЭДС и поддерживают обратную ЭДС в пределах от 1,5-1,4 В до 0,4-0,3 В, причём при каждом последующем включении катодную плотность тока повышают в 1,3-1,5 раза путем увеличения тока или уменьшения поверхности

катода.

5

10

15

20

25

30

35

40

45